

# X-RAY MASK BLANK, ITS MANUFACTURE, X-RAY MASK, AND MANUFACTURE THEREFOR

Publication number: JP2000150364

Publication date: 2000-05-30

Inventor: SHIYOUKI TSUTOMU

Applicant: HOYA CORP

Classification:

- international: H01L21/027; G03F1/14; G03F1/16; G21K1/10;  
H01L21/02; G03F1/14; G03F1/16; G21K1/00; (IPC1-7):  
H01L21/027; G03F1/16

- european: G03F1/14K2; G21K1/10

Application number: JP19980341058 19981114

Priority number(s): JP19980341058 19981114

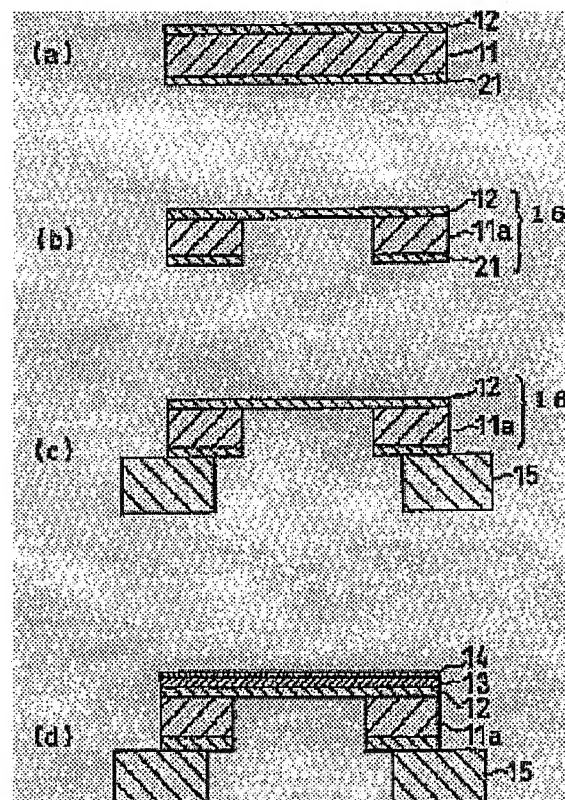
Also published as:

US6366640 (B)

Report a data error he

## Abstract of JP2000150364

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate a pattern distortion or positional fluctuation caused by changes in the film stress of an x-ray absorber pattern for excellence in positional precision by, related to an x-ray mask blank comprising an x-ray absorbing film for absorbing x-ray on an x-ray transmission film, allowing the x-ray absorbing film to contain tantalum, boron, and nitrogen. **SOLUTION:** On an x-ray transmission film 12, an x-ray absorbing film 13 is formed by a DC magnetron sputter method using a target of tantalum and boron and such gas wherein xenon is added with nitrogen as a sputter gas (d). With the substrate where the x-ray absorbing film is formed is annealed in an atmosphere, the film stress is changed in a stretching direction, to provide an x-ray absorbing film of low stress. The film composition of x-ray absorbing film is Ta:B:N=78:12:10 (atom % ratio). Then, on the x-ray absorbing film 13, a film comprising chromium and nitrogen is formed as an etching mask layer 14 by the DC magnetron sputtering method.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-150364

(P2000-150364A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 3 1 M 2 H 0 9 5
G 0 3 F 1/16		G 0 3 F 1/16	A 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-341058

(22) 出願日 平成10年11月14日 (1998.11.14)

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 笑喜 勉

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74) 代理人 100103676

弁理士 藤村 康夫

Fターム (参考) 2H095 BA10 BB25 BC08

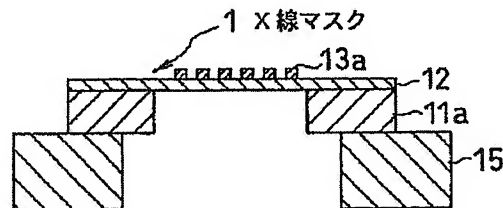
5F046 GD01 GD05 GD16

(54) 【発明の名称】 X線マスクブランク及びその製造方法、並びにX線マスク及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1 G b i t - D R A M 以降のX線マスクに要求される厳しい要求特性を満し、特に、マスク作製後におけるX線吸収体パターンの膜応力の変化に起因したパターン歪みや位置変動がなく位置精度に優れたX線マスク等を提供する。

【解決手段】 支持基板11a上に、X線を透過するX線透過膜12を有し、該X線透過膜12上にX線を吸収するX線吸収体パターン13aを有するX線マスクであって、前記X線吸収体パターン13aは、タンタルとホウ素と窒素及び/又は酸素を含む材料からなることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マスク基板上に、X線を透過するX線透過膜を有し、該X線透過膜上にX線を吸収するX線吸収膜を有するX線マスクブランクであって、前記X線吸収膜は、タンタルとホウ素と窒素を含むことを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項2】 マスク基板上に、X線を透過するX線透過膜を有し、該X線透過膜上にX線を吸収するX線吸収膜を有するX線マスクブランクであって、前記X線吸収膜は、タンタルとホウ素と酸素を含むことを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項3】 マスク基板上に、X線を透過するX線透過膜を有し、該X線透過膜上にX線を吸収するX線吸収膜を有するX線マスクブランクであって、前記X線吸収膜は、タンタルとホウ素と窒素と酸素を含むことを特徴とするX線マスクブランク。

【請求項4】 マスク基板上に、X線透過膜を形成する工程と、前記X線透過膜上にX線吸収膜を形成する工程とを有し、前記X線吸収膜を形成する工程において、タンタルとホウ素を含むターゲットを用い、かつ、窒素を含むガス及び／又は酸素を含むガスをスパッタリングガス中に添加してX線吸収膜を形成することを特徴とするX線マスクブランクの製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至3に記載のX線マスクブランクを用いて、X線マスクを製造することを特徴とするX線マスクの製造方法。

【請求項6】 支持基板上に、X線を透過するX線透過膜を有し、該X線透過膜上にX線を吸収するX線吸収体パターンを有するX線マスクであって、前記X線吸収体パターンは、タンタルとホウ素と窒素及び／又は酸素を含む材料からなることを特徴とするX線マスク。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、X線マスクブランク及びその製造方法並びにX線マスク及びその製造方法等に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体産業において、シリコン基板等に微細なパターンからなる集積回路を形成する上で必要な微細パターンの転写技術としては、露光用電磁波として可視光や紫外光を用いて微細パターンを転写するフォトリソグラフィ法が用いられてきた。

【0003】 しかし、近年、半導体技術の進歩とともに、超LSIなどの半導体装置の高集積化が著しく進み、従来のフォトリソグラフィ法で用いてきた可視光や紫外光での転写限界を超えた高精度な微細パターンの転写技術が要求されるに至った。

【0004】 そして、このような微細パターンの転写を

実現するために、可視光や紫外光よりも波長の短いX線を用いたX線リソグラフィ法の開発、実用化が進められている。

【0005】 X線リソグラフィは等倍の近接露光であり、等倍のX線マスクが必要となる。X線リソグラフィに用いるX線マスクの構造を図1に示す。

【0006】 同図に示すように、X線マスク1は、X線を透過するX線透過膜（メンブレン）12と、X線を吸収するX線吸収体パターン13aから構成されており、これらは、シリコンからなる支持基板（支持棒）11aで支持されている。さらに、この支持基板には、補強及びハンドリングを容易にするために、外径が支持基板より大きなガラスフレーム15を接合している。ここで、例えば、支持基板の外径は4インチφ、ガラスフレームの外径は5インチφのサイズが使用されている。

【0007】 このようなX線マスクを得るためのX線マスクブランクの作製工程を図2に示す。まず、シリコン基板11上にCVD法による2μm程度の厚みのX線透過膜を両面に形成し、続いて、X線透過膜12上に、X線吸収膜13、エッチングマスク層14をスパッタリング法により順次形成する（図2（a））。次に、基板裏面に形成したX線透過膜（図示せず）のうちマスクエリアとなる領域をドライエッチングにより除去し、外周部に残ったX線透過膜をマスクにしてフッ硝酸（フッ酸と硝酸の混合液）によりシリコン基板の裏面中央部をX線透過膜12の背面が露出するまでウェットエッチングし、X線透過膜12を自立化（メンブレン化）させる（図2（b））。次に、補強用のガラスフレーム15を陽極接合などの方法で接着する（図2（c））。

【0008】 X線透過膜としては、高いヤング率をもち、X線照射に対して優れた耐性をもつ炭化ケイ素などが一般に用いられる。X線吸収膜としては、X線吸収率が高く、X線照射に対して優れた耐性をもつタンタル（Ta）やタングステン（W）などを含む材料が良く用いられている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 近年、フォトリソグラフィ技術の進歩に伴い、X線リソグラフィの導入時期が先送りされ、現状では、1Gbitt-DRAM（デザインルール：0.18μm）の世代から導入される見通しとなった。そして、X線リソグラフィは、1Gから導入された場合でも、4G、16G、64Gまでの複数世代に亘って使用できるという特徴を有しており、世代が進むにつれ厳しい要求特性が求められる。特に、X線吸収膜については、X線吸収率が高いこと、緻密な結晶構造を有しドライエッチング特性が良好でパターン側壁及び上面が平滑であること、0.18μm以下のパターンが形成可能でパターンの寸法精度が高いこと、低応力で応力むらがないこと、応力や応力変化に起因したパターン歪みや位置変動がなく位置精度に優れること、X

線照射耐性に優れること、などの厳しい要求特性が求められる。X線マスクに要求される位置精度に関しては、例えば、64Gでの使用を想定した場合、一層厳しくなり10nmという高い位置精度が必要となる。したがって、膜応力に起因する歪みは、極力ゼロにすることが必要になる。特に、X線吸収膜の応力に起因したパターン歪みをいかにして小さくするかということが重要となる。X線吸収膜は、極低応力で、マスクエリアで均一である必要がある。例えば、0.5μm厚のX線吸収膜では、応力は、30mm角のマスクエリア内で±10MPa以下が要求される。

【0010】そして、作製された膜の応力は、パターンを形成してマスクを作製した後も変化することなく、維持されなくてはならない。パターンを形成している膜の応力が変化すると、マスク作製後のパターン歪みを引き起し問題となるからである。

【0011】本発明は、上述した背景の下になされたものであり、1Gb i t-DRAM以降のX線マスクに要求される厳しい要求特性を満たすX線マスクを製造できるX線マスクブランク及びその製造方法並びにX線マスクの製造方法等の提供を第一の目的とする。また、1Gb i t-DRAM以降のX線マスクに要求される厳しい要求特性を満たすX線マスクの提供を目的とし、特に、マスク作製後におけるX線吸収体パターンの膜応力の変化に起因したパターン歪みや位置変動がなく位置精度に優れるX線マスクの提供を第二の目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、タンタル(Ta)とホウ素(B; ボロン)と窒素及び/又は酸素を含むX線吸収膜は、X線吸収率が高く、緻密な結晶構造を有しドライエッチング特性が良好でパターン側壁及び上面が平滑であり、0.18μm以下のパターンが形成可能でパターンの寸法精度が高く、低応力で応力むらがなく、応力や応力変化に起因したパターン歪みや位置変動がなく位置精度に優れ、かつ、X線照射耐性に優れ、1Gb i t-DRAM以降のX線マスクに要求される厳しい要求特性を満たすことを見出した。

【0013】すなわち、本発明は以下に示す構成としてある。

【0014】(構成1)マスク基板上に、X線を透過するX線透過膜を有し、該X線透過膜上にX線を吸収するX線吸収膜を有するX線マスクブランクであって、前記X線吸収膜は、タンタルとホウ素と窒素を含むことを特徴とするX線マスクブランク。

【0015】(構成2)マスク基板上に、X線を透過するX線透過膜を有し、該X線透過膜上にX線を吸収するX線吸収膜を有するX線マスクブランクであって、前記X線吸収膜は、タンタルとホウ素と酸素を含むことを特徴とするX線マスクブランク。

【0016】(構成3)マスク基板上に、X線を透過するX線透過膜を有し、該X線透過膜上にX線を吸収するX線吸収膜を有するX線マスクブランクであって、前記X線吸収膜は、タンタルとホウ素と窒素と酸素を含むことを特徴とするX線マスクブランク。

【0017】(構成4)マスク基板上に、X線透過膜を形成する工程と、前記X線透過膜上にX線吸収膜を形成する工程とを有し、前記X線吸収膜を形成する工程において、タンタルとホウ素を含むターゲットを用い、かつ、窒素を含むガス及び/又は酸素を含むガスをスパッタリングガス中に添加してX線吸収膜を形成することを特徴とするX線マスクブランクの製造方法。

【0018】(構成5)構成1乃至3に記載のX線マスクブランクを用いて、X線マスクを製造することを特徴とするX線マスクの製造方法。

【0019】(構成6)支持基板上に、X線を透過するX線透過膜を有し、該X線透過膜上にX線を吸収するX線吸収体パターンを有するX線マスクであって、前記X線吸収体パターンは、タンタルとホウ素と窒素及び/又は酸素を含む材料からなることを特徴とするX線マスク。

【0020】

【作用】本発明におけるタンタル(Ta)とホウ素(B; ボロン)と窒素及び/又は酸素を含むX線吸収膜は、X線吸収率が高く、緻密な結晶構造を有しドライエッチング特性が良好でパターン側壁及び上面が平滑であり、0.18μm以下のパターンが形成可能でパターンの寸法精度が高く、低応力で応力むらがなく、応力や応力変化に起因したパターン歪みや位置変動がなく位置精度に優れ、かつ、X線照射耐性に優れ、1Gb i t-DRAM以降のX線マスクに要求される厳しい要求特性を満たす。特に、X線吸収膜をドライエッチングしてX線吸収体パターンを形成すると、パターン側面がX線吸収膜の新しい面として露出するが、タンタル(Ta)とホウ素(B; ボロン)と窒素及び/又は酸素を含むX線吸収膜は、X線吸収体パターン形成後もパターン側面が大気中でほとんど酸化されず、パターン側面の酸化によるX線吸収体パターンの膜応力の変化を最小限に抑えることができる。したがって、X線吸収体パターン形成後の応力変化に起因したパターン歪みや位置変動がなく位置精度に優れる。これに対し、Ta、Wなどの純金属や、TaやWを主成分とした合金からなるX線吸収膜においては、X線吸収体パターン形成後にパターン側面が大気中で酸化され、形成された酸化膜によりX線吸収体パターンの膜応力の変化が発生しやすく応力変化量も大きい。また、TaとBの化合物においても、表面酸化により5MPa程度の応力変化が生じ、0.18μmデザインルールのマスクにおいては最大30nm歪む。また、タンタル(Ta)とホウ素(B; ボロン)と窒素及び/又は酸素を含むX線吸収膜は、硫酸と過酸化水素水との

混合液等を用いた洗浄に対しても応力変化が生じることがない。したがって、パターン形成後の応力変化に起因したパターン歪みや位置変動がなく位置精度に優れる。さらに、タンタル (Ta) とホウ素 (B; ボロン) と窒素及び/又は酸素を含むX線吸収膜は、X線吸収率が高く、緻密な結晶構造を有するため、ドライエッチング特性が良好でパターン側壁及び上面が平滑であるとともに0.18  $\mu\text{m}$ 以下のパターンが形成可能でパターンの寸法精度が高く、低応力で応力むらがない。なお、本発明は、1 Gbit-DRAM以降のX線マスクの製造に適しており、4 Gbit-DRAM (0.13  $\mu\text{m}$ のデザインルール) 以降のX線マスク製造にも適している。

【0021】以下、本発明を詳細に説明する。

【0022】まず、本発明のX線マスクブランクについて説明する。

【0023】本発明のX線マスクブランクは、マスク基板上に、X線を透過するX線透過膜を有し、このX線透過膜上にX線を吸収するX線吸収膜を有する。

【0024】ここで、マスク基板としては、シリコン基板 (シリコンウエハ) が多く用いられるが、これに限定されず、石英ガラスなど公知の基板を用いることができる。

【0025】X線透過膜としては、SiC、SiN、ダイヤモンド薄膜などが挙げられる。X線照射耐性などの観点からはSiCが好ましい。X線透過膜の膜応力は、50~400 MPa以下であることが好ましい。また、X線透過膜の膜厚は、1~3  $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0026】本発明においては、X線吸収膜が、タンタル (Ta) とホウ素 (B) と窒素 (N) 及び/又は酸素 (O) を含むことを特徴とする。

【0027】TaとBとN及び/又はOを含むX線吸収膜は、内部応力が小さく、高純度で不純物を含まず、X線吸収率が大きく、X線照射耐性に優れるなどの利点を有する。また、スパックリングで成膜する際のガス圧や投入パワーを制御することで容易に内部応力を制御できる。

【0028】TaとBとN及び/又はOを含むX線吸収膜は、アモルファス構造あるいは、微結晶構造を有することが好ましい。これは、結晶 (柱状) 構造であると0.18  $\mu\text{m}$ 以下の加工が難しく、X線照射耐性や経時的な安定性が劣るからである。なお、TaとBに、N及び/又はOを添加しその量を調整することで、アモルファス構造を維持したまま、表面酸化を抑制することができる。したがって、パターン寸法精度とパターン形成後のパターン位置精度の両立を図ることが可能となる。

【0029】TaとBとN及び/又はOを含むX線吸収膜の好ましい組成は、所望する膜特性 (膜密度など) によって異なるので一概には言えないが、例えば、TaとBとNを含むX線吸収膜の場合には、膜中の各成分の含

有量はTa : B : N = 65~80原子% : 5~18原子% : 2~25原子%程度が好ましい。TaとBとOを含むX線吸収膜の場合には、膜中の各成分の含有量は、例えば、Ta : B : O = 65~80原子% : 5~18原子% : 2~25原子%程度が好ましい。TaとBとNとOを含むX線吸収膜の場合には、膜中の各成分の含有量は、例えば、Ta : B : N : O = 65~80原子% : 5~18原子% : 1~15原子% : 1~15原子%程度が好ましい。X線吸収膜におけるTa及びBの割合が上記範囲を超えると微結晶の粒径が大きくなり、0.18  $\mu\text{m}$ 以下の微細加工が難しくなる。また、X線吸収膜におけるN、Oの割合が上記範囲を超えると、X線吸収率やエッチング特性が悪化する。

【0030】TaとBとN及び/又はOを含むX線吸収膜におけるTaとBは、例えば、TaとBの化合物 [例えばTa<sub>4</sub>B (Ta : B = 8 : 2) や、Ta<sub>4</sub>B以外の組成をもつホウ化タンタル] とすることができる。また、

TaとBとN及び/又はOを含むX線吸収膜は、本発明の効果を損なわぬ範囲で、Si、Ge、Ti、W、Reなどの成分を含んでもよい。

【0031】X線吸収膜の応力は、 $\pm 10 \text{ MPa}$ 以下であることが好ましい。また、X線吸収膜の膜厚は、0.3~0.8  $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0032】なお、本発明のX線マスクブランクでは、X線透過膜及びX線吸収膜以外の層 (膜) を、必要に応じて、設けることができる。例えば、X線透過膜とX線吸収膜との間に、エッチング停止層、密着層、反射防止層、導電層などを設けることができる。また、X線吸収膜上に、エッチングマスク層、保護層、導電層などを設けることができる。

【0033】X線マスクの位置歪みは、X線マスク材料の応力に強く影響され、X線吸収膜や、エッチングマスク層、エッチング停止層等の応力が高いとその応力によって位置歪みが誘発される。したがって、X線マスクを構成する各膜は極めて低い応力である必要がある。

【0034】X線マスクブランクにおけるエッチングマスク層としては、クロムを主成分とする材料が挙げられる。具体的には、クロムと炭素及び/又は窒素を含む材料からなるエッチングマスク層は、X線吸収膜と高いエッチング選択比をもったままで、極めて低い膜応力を得ることができる。

【0035】エッチングマスク層の膜厚は、0.03~0.1  $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。また、エッチングマスク層における膜応力と膜厚との積は、 $\pm 1 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$ 以下であることが好ましい。膜応力と膜厚の積が上記範囲を超えると、応力による位置歪みが大きく、極めて高い位置精度を有するX線マスクが得られない。

【0036】次に、本発明のX線マスクブランクの製造方法について説明する。

【0037】本発明のX線マスクブランクの製造方法は、X線吸収膜を形成する工程において、タンタルとホウ素を含むターゲットを用い、かつ、窒素を含むガス及び／又は酸素を含むガスをスパッタリングガス中に添加してX線吸収膜を形成することを特徴とする。ここで、スパッタ時の窒素及び／又は酸素の添加量や、スパッタ全圧、DC投入パワーなどのスパッタ条件等により、X線吸収膜の応力を制御できる。また、X線吸収膜を成膜後に熱処理することによってもX線吸収膜の応力をさらに制御できる。

【0038】タンタルとホウ素を含むターゲットとしては、タンタルとホウ素の化合物ターゲット【例えばTa<sub>4</sub>B (Ta:B=8:2)や、Ta<sub>4</sub>B以外の組成をもつホウ化タンタルなどの化合物の】ターゲットが好ましい。また、ターゲット組成としては、Ta:B=75~90原子%:10~25原子%程度が好ましい。

【0039】スパッタリング法としては、例えば、RFマグネトロンスパッタリング、DCマグネトロンスパッタリング、DCスパッタリングなどが挙げられる。スパッタリングガスとしては、アルゴン、キセノン、ヘリウム、などの不活性ガスなどが挙げられる。なお、X線吸収膜の膜特性（均一性等）の観点からはキセノンを用いることが好ましい。

【0040】なお、X線マスクブランクの他の製造工程に関しては特に限定されず、従来より公知のX線マスクブランクの製造方法が適用できる。

【0041】次に、本発明のX線マスクの製造方法について説明する。

【0042】本発明のX線マスクの製造方法は、上述した本発明のX線マスクブランクを用いてX線マスクを製造することを特徴とする。

【0043】X線マスクの製造工程に関しては、特に制限されず、従来より公知のX線マスクの製造工程が適用できる。

【0044】例えば、エッチングマスク層のパターニングには、電子線レジストをエッチングマスク層上に形成し、電子線リソグラフィ法（描画、現像、リンス、乾燥など）などの公知のパターニング技術が使用できる。レジストの膜厚は、50~500nmが好ましい。

【0045】レジストパターンをマスクとして、エッチングマスク層をドライエッチングする際のエッチングガスとしては、塩素と酸素の混合ガスを用いることが好ましい。

【0046】エッチングマスクパターンをマスクとして、X線吸収膜をドライエッチングする際のエッチングガスとしては、塩素を用いることが好ましい。

【0047】ドライエッチング装置としては、反応性イオンエッチング(RIE)装置、ECRやICPなどの高密度プラズマ源を用いた反応性イオンビームエッチング装置(RIBE)などが使用できる。

【0048】マスク基板の中心部を裏面側から除去し支持棒を形成してメンブレンを自立化させる際の裏面加工は、製造効率の観点からは、ウェットエッチングによることが好ましい。この場合、エッチング液としては、フッ酸と硝酸の混合液や、KOHなどを使用できる。エッチング条件は、適宜調整できる。

【0049】マスク基板あるいはX線マスクには、ガラスフレーム等のフレームを適宜接合することができる。フレームを接合する工程上の時期は特に制限されない。

10 【0050】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0051】実施例1

図3は、本発明の一実施例に係るX線マスクブランクの製造工程説明図である。以下、図3を参照にしながらX線マスクブランク製造方法について説明し、さらにX線マスクの製造方法について説明する。

【0052】まず、シリコン(Si)基板11の両面にX線透過膜12、21として炭化珪素膜を成膜する(図3(a))。なお、シリコン基板11としては、直径4インチφ、厚さが2mmで、結晶方位(100)の平坦なシリコン基板を用いた。また、X線透過膜12としての炭化珪素は、ジクロロシランとアセチレンを用いてCVD法により2μmの厚みに成膜されたものである。さらに、機械研磨によりX線透過膜12である炭化珪素膜の表面の平坦化を行い、Ra=1nm以下の表面粗さを得た。

【0053】次に、基板11の裏面側に形成されたX線透過膜21について、CF<sub>4</sub>と酸素ガスの混合ガスを用いる反応性イオンエッチングにより、その中央部の30mm角の領域をエッチング除去し、次いで、裏面周辺部に残ったX線透過膜21をマスクとして、フッ酸と硝酸の混合液(10:1)に浸漬することにより、裏面中央部のシリコンを除去し、30mm角の自立したX線透過膜12(メンブレン)を有するマスクメンブレン16を形成する(図3(b))。

【0054】次に、マスクメンブレン16に、ガラスフレーム15を陽極接合法により接着する(図3(c))。この際、ガラスフレーム(バイレックスガラス)とマスクメンブレンとを重ね合わせた状態で、320℃に加熱し、ガラスフレーム側を陰極、マスクメンブレン側を陽極として、1kVの直流電圧を10分間印加して陽極接合を行った。

【0055】次に、X線透過膜12の上にタンタル及びホウ素からなるターゲット(Ta:B=85:15(原子%比))を用い、スパッタガスとしてキセノンに窒素を25%添加したガスを用いて、X線吸収膜13をDCマグネトロンスパッタ法によって、0.5μmの厚さに形成する(図3(d))。この際、成膜時のX線吸収膜の膜応力を-200MPaとし、このX線吸収膜が形成



された基板を大気中で、250℃で2時間アニール処理することにより、膜応力を引っ張り方向へ変化させ、10MPa以下の低応力のX線吸収膜を得た。X線吸収膜の膜組成は、Ta:B:N=78:12:10（原子%比）であった。

【0056】次に、X線吸収膜13上に、エッチングマスク層14として、クロムと窒素を含む膜をDCマグネトロンスパッタリング法によって、0.05μmの厚さで形成した。続いて、この基板を210℃で2時間アニール処理を行い、100MPa以下の低応力のエッチングマスク層を得た（図3（d））。

【0057】上記で得られたX線マスクブランクを用いて、デザインルールが0.18μmの1Gbitt-DRAM用のパターンをもったX線マスクを作製した。

【0058】得られたX線マスクは、X線吸収率が高く、X線吸収体パターンの側壁及び上面が平滑で、パターン寸法精度に優れ、かつ、X線照射耐性に優れたものであった。また、位置歪みを座標測定機により評価した結果、要求される22nm（3σ）以下の高い位置精度を有していることを確認した。さらに、大気中に100日放置後、再び位置歪みを座標測定機により評価した結果、位置精度に変化は見られなかった。また、硫酸と過酸化水素水との混合液等を用いて洗浄した後、再び位置歪みを座標測定機により評価した結果、位置精度に変化は見られなかった。

#### 【0059】実施例2

以下、実施例2に係るX線マスクブランク製造方法、及びX線マスクの製造方法について説明する。なお、実施例2に係るX線マスクブランクの製造工程は、成膜条件を除いて実施例1と同様であるため、図3を参照にしながら説明する。

【0060】まず、シリコン（Si）基板11の両面にX線透過膜12、21として炭化珪素膜を成膜する（図3（a））。なお、シリコン基板11としては、直径4インチφ、厚さが2mmで、結晶方位（100）の平坦なシリコン基板を用いた。また、X線透過膜12としての炭化珪素は、ジクロロシランとアセチレンを用いてCVD法により2μmの厚みに成膜されたものである。さらに、機械研磨によりX線透過膜12である炭化珪素膜の表面の平坦化を行い、Ra=1nm以下の表面粗さを得た。

【0061】次に、基板11の裏面側に形成されたX線透過膜21について、CF<sub>4</sub>と酸素ガスの混合ガスを用いる反応性イオンエッチングにより、その中央部の30mm角の領域をエッチング除去し、次いで、裏面周辺部に残ったX線透過膜21をマスクとして、フッ酸と硝酸の混合液（10:1）に浸漬することにより、裏面中央部のシリコンを除去し、30mm角の自立したX線透過膜12（メンブレン）を有するマスクメンブレン16を形成する（図3（b））。

【0062】次に、マスクメンブレン16に、ガラスフレーム15を陽極接合法により接着する（図3（c））。

この際、ガラスフレーム（バイレックスガラス）とマスクメンブレンとを重ね合わせた状態で、320℃に加熱し、ガラスフレーム側を陰極、マスクメンブレン側を陽極として、1kVの直流電圧を10分間印加して陽極接合を行った。

【0063】次に、X線透過膜12の上にタンタル及びホウ素からなるターゲット（Ta:B=85:15（原子%比））を用い、スパッタガスとしてキセノンに酸素を25%添加したガスを用いて、X線吸収膜13をDCマグネトロンスパッタリング法によって、0.5μmの厚さに形成する（図3（d））。この際、成膜時のX線吸収膜の膜応力を-200MPaとし、このX線吸収膜が形成された基板を大気中で、250℃で2時間アニール処理することにより、膜応力を引っ張り方向へ変化させ、10MPa以下の低応力のX線吸収膜を得た。X線吸収膜の膜組成は、Ta:B:O=78:12:10（原子%比）であった。

【0064】次に、X線吸収膜13上に、エッチングマスク層14として、クロムと窒素を含む膜をDCマグネトロンスパッタリング法によって、0.05μmの厚さで形成した。続いて、この基板を210℃で2時間アニール処理を行い、100MPa以下の低応力のエッチングマスク層を得た（図3（d））。

【0065】上記で得られたX線マスクブランクを用いて、デザインルールが0.18μmの1Gbitt-DRAM用のパターンをもったX線マスクを作製した。

【0066】得られたX線マスクは、X線吸収率が高く、X線吸収体パターンの側壁及び上面が平滑で、パターン寸法精度に優れ、かつ、X線照射耐性に優れたものであった。また、位置歪みを座標測定機により評価した結果、要求される22nm（3σ）以下の高い位置精度を有していることを確認した。さらに、大気中に100日放置後、再び位置歪みを座標測定機により評価した結果、位置精度に変化は見られなかった。また、硫酸と過酸化水素水との混合液等を用いて洗浄した後、再び位置歪みを座標測定機により評価した結果、位置精度に変化は見られなかった。

#### 【0067】実施例3

以下、実施例3に係るX線マスクブランク製造方法、及びX線マスクの製造方法について説明する。なお、実施例3に係るX線マスクブランクの製造工程は、成膜条件を除いて実施例1と同様であるため、図3を参照にしながら説明する。

【0068】まず、シリコン（Si）基板11の両面にX線透過膜12、21として炭化珪素膜を成膜する（図3（a））。なお、シリコン基板11としては、直径4インチφ、厚さが2mmで、結晶方位（100）の平坦なシリコン基板を用いた。また、X線透過膜12として

の炭化珪素は、ジクロロシランとアセチレンを用いてCVD法により2 $\mu$ mの厚みに成膜されたものである。さらに、機械研磨によりX線透過膜12である炭化珪素膜の表面の平坦化を行い、Ra=1nm以下の表面粗さを得た。

【0069】次に、基板11の裏面側に形成されたX線透過膜21について、CF<sub>4</sub>と酸素ガスの混合ガスを用いる反応性イオンエッチングにより、その中央部の30mm角の領域をエッチング除去し、次いで、裏面周辺部に残ったX線透過膜21をマスクとして、フッ酸と硝酸の混合液(10:1)に浸漬することにより、裏面中央部のシリコンを除去し、30mm角の自立したX線透過膜12(メンブレン)を有するマスクメンブレン16を形成する(図3(b))。

【0070】次に、マスクメンブレン16に、ガラスフレーム15を陽極接合法により接着する(図3(c))。この際、ガラスフレーム(バイレックスガラス)とマスクメンブレンとを重ね合わせた状態で、320℃に加熱し、ガラスフレーム側を陰極、マスクメンブレン側を陽極として、1kVの直流電圧を10分間印加して陽極接合を行った。

【0071】次に、X線透過膜12の上にタンタル及びホウ素からなるターゲット(Ta:B=85:15(原子%比))を用い、スパッタガスとしてキセノンに窒素10%と酸素10%を添加したガスを用いて、X線吸収膜13をDCマグネトロンスパッタ法によって、0.5 $\mu$ mの厚さに形成する(図3(d))。この際、成膜時のX線吸収膜の膜応力を-200MPaとし、このX線吸収膜が形成された基板を大気中で、250℃で2時間アニール処理することにより、膜応力を引っ張り方向へ変化させ、10MPa以下の低応力のX線吸収膜を得た。X線吸収膜の膜組成は、Ta:B:N:O=79:13:4:4(原子%比)であった。

【0072】次に、X線吸収膜13上に、エッチングマスク層14として、クロムと窒素を含む膜をDCマグネトロンスパッタリング法によって、0.05 $\mu$ mの厚さで形成した。続いて、この基板を210℃で2時間アニール処理を行い、100MPa以下の低応力のエッチングマスク層を得た(図3(d))。

【0073】上記で得られたX線マスクブランクを用いて、デザインルールが0.18 $\mu$ mの1Gb i t - DRAM用のパターンをもったX線マスクを作製した。

【0074】得られたX線マスクは、X線吸収率が高く、X線吸収体パターンの側壁及び上面が平滑で、パターン寸法精度に優れ、かつ、X線照射耐性に優れたものであった。また、位置歪みを座標測定機により評価した結果、要求される22nm(3 $\sigma$ )以下の高い位置精度を有していることを確認した。さらに、大気中に100日放置後、再び位置歪みを座標測定機により評価した結果、位置精度に変化は見られなかった。また、硫酸と過

酸化水素水との混合液等を用いて洗浄した後、再び位置歪みを座標測定機により評価した結果、位置精度に変化は見られなかった。

#### 【0075】比較例

上記実施例におけるX線吸収膜13の形成工程において、スパッタガスに窒素や酸素を添加せず、スパッタガスとしてキセノンだけを用いてX線吸収膜13を形成したこと以外は上記実施例と同様にしてX線マスクブランク及びX線マスク製造し、X線マスクの位置精度の評価を行った。その結果、X線マスクを作製後にX線吸収体パターンの側面の自然酸化により5MPa程度の応力変化が生じ、0.18 $\mu$ mデザインルールのマスクにおいては最大30nm歪むことがわかった。

【0076】なお、上記実施例及び比較例において、膜応力は、バルジ法により測定した。バルジ法は自立化した膜の応力を精度良く測定可能な方法である(J.Vac.Sci.Technol.B, Vol.1, No.4, Oct-Dec, 1983, P1364-1366)。

【0077】以上好ましい実施例をあげて本発明を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。

【0078】例えば、X線吸収膜の組成は、上記実施例に限定されず、本発明の目的の範囲内で、Ta、B、N、Oの割合を変えることができる。また、Ta及びBからなるターゲットを用いる代わりに、Taからなるターゲットを用いB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、N、O等のスパッタガスを用いて反応性スパッタによりX線吸収膜を形成することができ、あるいは、Ta、B、N及び/又はOからなるターゲットを用いてX線吸収膜を形成することもできる。

【0079】また、X線透過膜として、炭化珪素の代わりに、窒化珪素やダイヤモンド膜などを用いてもよい。

【0080】さらに、エッチングマスク層は、クロム化合物の代わりに、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)やSiO<sub>2</sub>膜などを用いてもよい。

【0081】また、ガラスフレームの材料としては、バイレックスガラスの代わりに、アルミノシリケートガラスや結晶化ガラスなどを用いても良く、ガラス以外にSiCやアルミナなどのセラミックを用いても良い。フレームの接着は、陽極接合の代わりに、エポキシ樹脂などの接着剤を用いても良い。フレームの接着は、X線吸収膜やエッチングマスク層を形成した後にしても良い。

#### 【0082】

【発明の効果】以上説明したように本発明のX線マスクブランク及びX線マスクの製造方法によれば、1Gb i t - DRAM以降のX線マスクに要求される厳しい要求特性を満たすX線マスクを製造できる。また、本発明のX線マスクブランクの製造方法によれば、上記本発明のX線マスクブランクを実現できるとともに、ガス圧を制御することで応力制御可能である。さらに、本発明のX線マスクは、1Gb i t - DRAM以降のX線マスクに



要求される厳しい要求特性を満たす。特に、本発明のX線マスクは、マスク作製後におけるX線吸収体パターンの膜応力の変化に起因したパターン歪みや位置変動がなく位置精度に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】X線マスクの構造を説明するための断面図である。

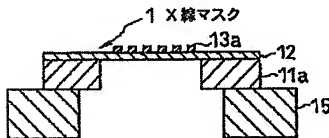
【図2】X線マスクブランクの作製工程を説明するための断面図である。

【図3】本発明の一実施例に係るX線マスクブランクの製造工程を説明するための断面図である。

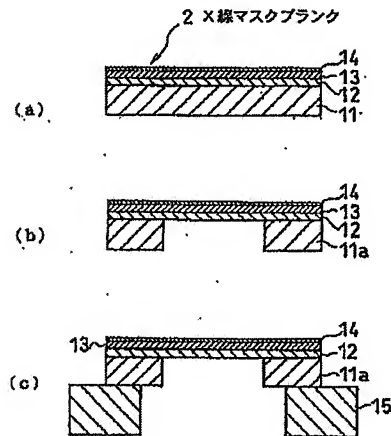
\*【符号の説明】

- |     |           |
|-----|-----------|
| 1   | X線マスク     |
| 2   | X線マスクブランク |
| 11  | シリコン基板    |
| 11a | 支持基板      |
| 12  | X線透過膜     |
| 13  | X線吸収膜     |
| 13a | X線吸収体パターン |
| 14  | エッチングマスク層 |
| 15  | ガラスフレーム   |
| 16  | マスクメンブレン  |

【図1】



【図2】



【図3】

